

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-055410

(43)Date of publication of application : 26.02.2003

(51)Int. Cl. C08F 38/00

// C07F 9/40

(21)Application number : 2001-245192

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP

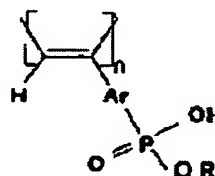
(22)Date of filing : 13.08.2001

(72)Inventor : YASHIMA EIJI  
MAEDA KATSUHIRO

(54) NEW POLYACETYLENE DERIVATIVE AND CHIRAL SENSOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrophilic polymer that responds to the chirality of optically active materials in a wide range with a higher sensitivity.

SOLUTION: A poly(alkoxyhydroxyphosphorylarylacetylene) or a salt thereof is used that is represented by general formula (1) (wherein Ar is an aryl group; R is an alkyl group; and (n) is  $\geq 5$ ). The poly(alkoxyhydroxyphosphorylarylacetylene) or the salt is used for a chiral sensor or an optical resolution agent.

[1]

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

~  
~  
~ [Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]  
~ [Date of extinction of right]  
~  
~

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

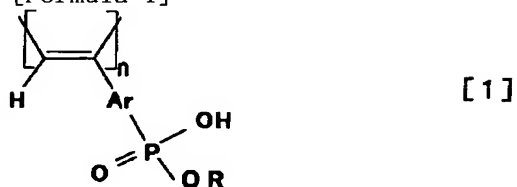
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula [1]

[Formula 1]



(Ar shows an aryl group among a formula, R shows an alkyl group, and n shows five or more numbers.) Pori (alkoxy hydroxy HOSUHORIRUARIRU acetylene) expressed or its salt.

[Claim 2] Pori (alkoxy hydroxy HOSUHORIRUARIRU acetylene) according to claim 1 whose aryl group is a ring type aryl group, or its salt.

[Claim 3] Pori (alkoxy hydroxy HOSUHORIRUARIRU acetylene) according to claim 2 whose aryl group is a phenyl group, or its salt.

[Claim 4] Pori (alkoxy hydroxy HOSUHORIRUARIRU acetylene) according to claim 1 to 3 whose alkoxy hydroxy phosphoryl aryl group is a 4-(ethoxy hydroxy phosphoryl) phenyl group, or its salt.

[Claim 5] The chiral sensor which consists of Pori (alkoxy hydroxy HOSUHORIRUARIRU acetylene) or its salt according to claim 1 to 4.

[Claim 6] The chiral sensor according to claim 5 Pori (alkoxy hydroxy HOSUHORIRUARIRU acetylene) or its salt of whose is Pori [(4-(ethoxy hydroxy phosphoryl) phenyl) acetylene] or its salt.

[Claim 7] The optical-resolution agent which consists of Pori (alkoxy hydroxy HOSUHORIRUARIRU acetylene) or its salt according to claim 1 to 4.

[Claim 8] The chiral sensor according to claim 7 Pori (alkoxy hydroxy HOSUHORIRUARIRU acetylene) or its salt of whose is Pori [(4-(ethoxy hydroxy phosphoryl) phenyl) acetylene] or its salt.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a new polyacethylene derivative, the chiral sensor using this, and the optical-resolution agent using this. The derivative of this invention has underwater the peculiar property in which circular dichroism is shown in a long wavelength field under existence of optical activity amine and amino alcohol, aminosugar, amino acid, oligopeptide, a polypeptide, sugar, etc., and the use as high-performance material, such as a chiral sensor, an optical-resolution agent, liquid crystal, and a non-linear optical material, is expected.

[0002]

[Description of the Prior Art] As matter which has optical dissymmetry, many things, such as what has asymmetrical carbon, and a thing which has the so-called molecular dissymmetry, are known, and these matter is widely used in the industrial world as high-performance material, such as an optical-resolution agent, a liquid crystal ingredient, a chiral sensor, and a non-linear optical material. Also in these dissymmetry molecules, the high polymer which has molecular dissymmetry attracts attention in recent years, and Pori (methacrylic-acid triphenylmethyl) (JP, 56-106907, A), an optical-activity polyacrylic acid amide derivative (JP, 56-167708, A), etc. which have the helical structure, for example and have high optical activity are known.

[0003] this invention persons are doing header patent application of the polymer of acetylene (4-carboxyphenyl) showing the induction circular dichroism (ICD) of a fission mold to the inside of an organic solvent like dimethyl sulfoxide (DMSO), optical activity amino acid, or amino alcohol underwater previously (JP, 9-176243, A). Moreover, discovering ICD also finds an organic solvent and underwater either out to high sensitivity, and, similarly Pori [(4-phosphono phenyl) acetylene] which is the polymer which has acid, strong phosphorous acid residue by the substitute of a carboxyl group is carrying out patent application to it (application for patent No. 111548 [ 2000 to ]). Especially in the latter, it answered in high selection to the aminosugar containing the streptomycin which is amino acid and an antibiotic underwater, and ICD was shown. although the use as a chiral sensor can expect very much with this unique property -- more -- high sensitivity -- and the further development of the hydrophilic polymer which answers the chirality of the wide range optically active substance is desired.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the polymer of the hydrophilic property which is high sensitivity more and answers the chirality of the wide range optically active substance.

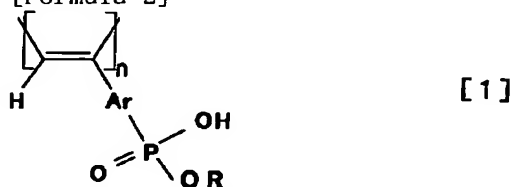
[0005]

[Means for Solving the Problem] The result of having repeated research wholeheartedly in order that this invention persons might solve the above-mentioned technical problem, Pori [(4-(ethoxy hydroxy phosphoryl) phenyl) acetylene] which carried out ethyl esterification of one hydroxyl group of a phosphono radical an organic solvent and underwater either As opposed to all the amino acid from which 18 kinds excluding [ discovering ICD to high sensitivity further rather than Pori [(4-phosphono phenyl) acetylene] and ] a header and the proline which especially has the 2nd class amino group

underwater are reached When the absolute configuration was the same, it came to complete [ discovering ICD of a same sign ] a header and this invention for a header and also answering the chirality of sugar, such as oligopeptide, a polypeptide, and a glucose, and ICD being shown further.

[0006] That is, this invention is a general formula [1].

[Formula 2]

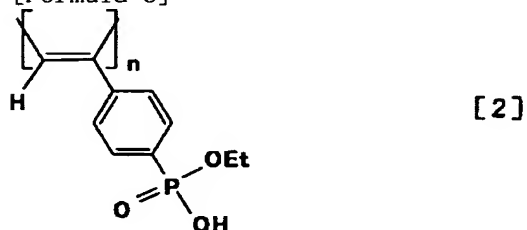


(-- Ar shows an aryl group among a formula, R shows an alkyl group, and n shows five or more numbers.) -- it is related with Pori (alkoxy hydroxy HOSUHORIRUARIRU acetylene) expressed or its salt. Moreover, this invention relates to the chiral sensor which consists of said Pori (alkoxy hydroxy HOSUHORIRUARIRU acetylene) or its salt, or an optical-resolution agent.

[0007] Although development of an underwater dissymmetry discernment system was actively studied within and without the country from a viewpoint of an environmental problem in recent years, there was almost no example detected to high sensitivity by direct underwater until now, without derivatizing chirality, such as amino alcohol, and amino acid, sugar. Although this invention persons are using a polyelectrolyte and developed Pori (carboxy aryl acetylene) which thinks that it leads to the invention of the difficult underwater and new chirality discernment ingredient, and has a carboxyl group in a side chain previously by the former low-molecular system (JP,9-176243,A), they were not what has not necessarily sufficient engine performance in points, such as sensibility and a hydrophilic property. Then, it is phosphorous acid derivative [Pori (by having used phosphono aryl acetylene)], the new chirality discernment ingredient with which sensibility and a hydrophilic property have been improved sharply was able to be invented (application for patent No. 111548 [ 2000 to ]).) where acidity is more strong next instead of the carboxyl group of a side chain. And it found out discovering ICD to high sensitivity further by esterifying one hydroxyl group of the phosphono radical of this Pori (phosphono aryl acetylene) further. By applying this invention, it is thought that use in the high sensitivity sensor of biomolecules, such as amino acid, and aminosugar, sugar, is attained.

[0008] For example, a degree type [2]

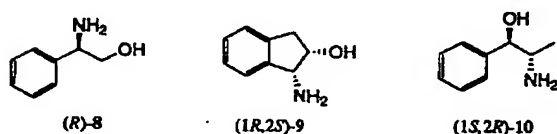
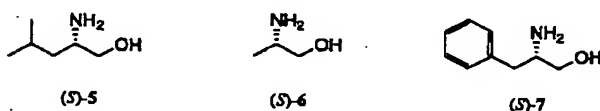
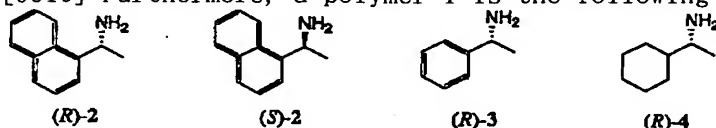
[Formula 3]



It comes out, and Pori [(4-(ethoxy hydroxy phosphoryl) phenyl) acetylene] (henceforth a polymer 1) expressed is made into an example, and is explained. The polymer 1 was a yellow solid-state, has absorption in an ultraviolet-visible region, and showed the induction circular dichroism (ICD) peak of a fission mold in DMSO to this field under an optical activity amine or amino alcohol existence. For example, the induction circular dichroism (ICD) peak of a fission mold was shown under (R)- of optical activity, or (S)-1-(1-naphthyl) ethylamine (compound (2)) existence. The absorption spectrum and CD spectrum of a polymer 1 under the (R)- or (S)-1-(1-naphthyl) ethylamine existence in a room temperature (about 25 degrees C) are shown in drawing 3 among DMSO. (a) in drawing 3 is [ CD spectrum of polymer 1-(R)-1-(1-naphthyl) ethylamine and (c of CD spectrum of polymer 1-(S)-1-(1-naphthyl) ethylamine and (b)) ] the absorption spectrums of polymer 1-(R)-1-(1-naphthyl) ethylamine.

[0009] an amine and amino alcohol optical activity [ result / this ] -- the phosphorous acid residue of a polymer 1 -- interacting -- therefore, a principal chain -- right and left -- either -- since the distorted helical structure was formed in the one direction, it is thought that ICD appeared.

[0010] Furthermore, a polymer 1 is the following type [\*\* 4].



Compound (2) come out of and expressed Although ICD was similarly shown under the optical-activity amine of - (10), or amino alcohol existence, when the absolute configuration was the same about the 1st class amine, it turned out that there is an inclination which shows ICD of a same sign. If this property is used, it is possible to use ICD of a polymer 1 as a means to expect the absolute configuration of various amines. When the amount of an amine was changed and the reinforcement of ICD was measured, it turned out that ICD reinforcement reaches saturation in an almost equivalent amine. Considering that the amine of 10 or more equivalence was required in the case of the polymer of acetylene (4-carboxyphenyl) compounded before for ICD reinforcement to reach saturation, it can be said that a polymer 1 is high sensitivity very much.

[0011] The result of ICD in DMSO of the optical-activity amine of compound (2) - (10) described above to Table 1 and the polymer 1 under amino alcohol existence is shown collectively.

[0012]

[Table 1]

アミン	第1 コットン		第2 コットン		第3 コットン	
	符号	[θ] × 10 <sup>-4</sup> (Δ)	符号	[θ] × 10 <sup>-4</sup> (Δ)	符号	[θ] × 10 <sup>-4</sup> (Δ)
(R)-2	-	0.89 (435)	+	5.58 (370)	-	5.24 (333)
(S)-2	+	0.90 (436)	-	5.54 (370)	+	5.21 (333)
(R)-3	-	0.84 (435)	+	5.18 (369)	-	4.97 (331)
(R)-4	-	0.46 (436)	+	2.78 (369)	-	2.79 (333)
(S)-5	+	1.09 (437)	-	5.89 (371)	+	6.16 (335)
(S)-6	+	0.16 (439)	-	0.87 (369)	+	0.88 (332)
(S)-7	+	1.17 (439)	-	6.15 (371)	+	6.20 (334)
(R)-8	-	0.93 (438)	+	5.44 (372)	-	5.60 (333)
(1R,2S)-9	-	1.18 (438)	+	6.17 (370)	-	5.89 (334)
(1S,2R)-10	+	1.18 (439)	-	6.32 (371)	+	6.31 (334)

[0013] In addition, the Measuring condition of ICD in Table 1 is as follows.

Measuring condition (Table 1)

polymer 1:1.0 mg/mL:4.8mmol monomeric unit / mL chiral amine / 1 (mole ratio):polymer 10

solvent: -- DMSO cel length: -- 0.05cm measurement temperature: -- room temperature

(about 25 degrees C)

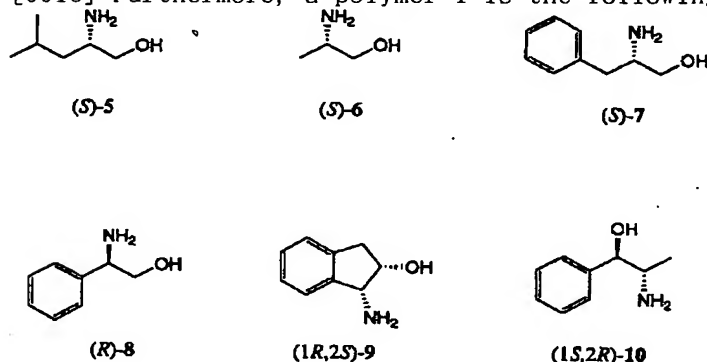
[theta]; unit (degree cm<sup>2</sup> dmol<sup>-1</sup>)

lambda; unit (nm)

[0014] Under amino acid existence, the polymer 1 is meltable in water to optical activity amine and amino alcohol, and a pan, and showed ICD of a fission mold to conjugated-double-bond absorption of a polymer principal chain like [ underwater ] the inside of DMSO. CD spectrum and the absorption spectrum under (S)-phenyl ARANI Norian (7) existence in underwater and a room temperature (about 25 degrees C) are shown in drawing 4. (a) in drawing 4 is CD spectrum of polymer 1-(S)-phenyl ARANI Norian, and (b) is the absorption spectrum of polymer 1-(S)-phenyl ARANI Norian.

[0015] The underwater absorption spectrum and underwater CD spectrum of a polymer 1 under L-alanine existence (underwater, 0 degree C, and 25 degrees C) are shown in drawing 5. CD spectrum (each of a polymer 1-L-alanine, 25 degrees C, and 0 degree C) and (c of (a) in drawing 5 and (b)) are the 25-degree C absorption spectrums of a polymer 1-L-alanine.

[0016] Furthermore, a polymer 1 is the following type and [Formula 5].



Compound (5) come out of and expressed ICD was similarly shown under the optical-activity amine of - (10), or amino alcohol existence. Moreover, it also turned out that the chirality of 19 kinds of all standard amino acid is answered, and ICD is shown. It turned out that ICD of a same sign is altogether shown to 18 kinds of all standard amino acid except the proline which has the 2nd class amino group especially about amino acid if the absolute configuration is the same. If this property is used, it is possible to use ICD of a polymer 1 as a means to expect the absolute configuration of amino acid underwater. The result of underwater ICD under various amino acid existences is summarized in Table 3, and the result of underwater ICD of various optical-activity amines and the polymer 1 under amino alcohol existence is shown in Table 2 in it.

[0017]

[Table 2]

アミン	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
	符号	[θ] × 10 <sup>-4</sup> (λ)	符号	[θ] × 10 <sup>-4</sup> (λ)	符号	[θ] × 10 <sup>-4</sup> (λ)
(S)-5	-	0.64 (432)	+	2.21 (367)	-	2.09 (329)
(S)-6	+	0.19 (433)	-	0.63 (367)	+	0.58 (328)
(S)-7	+	1.46 (432)	-	5.03 (366)	+	4.40 (330)
(R)-8	+	0.22 (433)	-	0.72 (367)	+	0.67 (331)
(1R,2S)-9	+	1.41 (432)	-	4.66 (368)	+	4.07 (331)
(1S,2R)-10	-	1.44 (433)	+	5.29 (368)	-	4.79 (331)

[0018]

[Table 3]

num	アミノ酸	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
		符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$
1	L-アラニン	-	0.95 (431)	+	2.97 (368)	-	2.67 (331)
2	L-バリン	-	0.25 (434)	+	0.83 (367)	-	0.73 (329)
3	L-ロイシン	-	1.19 (432)	+	4.04 (367)	-	3.70 (330)
4	L-イソロイシン	-	0.96 (432)	+	3.27 (367)	-	3.02 (329)
5	L-プロリン	+	0.80 (430)	-	2.46 (368)	+	2.18 (331)
6	L-メチオニン	-	0.88 (431)	+	2.97 (368)	-	2.68 (330)
7	L-フェニルアラニン	-	0.60 (434)	+	2.19 (368)	-	1.97 (329)
8	L-セリン	-	0.45 (431)	+	1.42 (368)	-	1.23 (329)
9	L-スレオニン	-	0.60 (430)	+	1.87 (367)	-	1.64 (330)
10 <sup>a</sup>	L-チロシン	-	0.11 (433)	+	0.36 (367)	-	0.32 (328)
11 <sup>b</sup>	L-アスパラギン酸	-	0.11 (429)	+	0.37 (368)	-	0.32 (331)
12 <sup>b</sup>	L-グルタミン酸	-	0.02 (445)	+	0.11 (368)	-	0.08 (337)
13 <sup>b</sup>	L-ヒスチジン塩酸塩	-	0.39 (432)	+	1.20 (368)	-	1.00 (328)
14 <sup>c</sup>	L-トリプトファン	-	0.77 (362)	+	4.56 (366)	-	3.89 (326)
15	L-システイン	-	0.96 (431)	+	2.96 (368)	-	2.61 (330)
16	L-アスパラギン	-	0.08 (436)	+	0.26 (367)	-	0.23 (327)
17	L-グルタミン	-	0.17 (431)	+	0.56 (368)	-	0.47 (332)
18	L-リジン塩酸塩	-	1.43 (431)	+	4.66 (367)	-	4.05 (330)
19	L-アルギニン塩酸塩	-	0.20 (431)	+	0.64 (368)	-	0.54 (329)

[0019] In addition, the Measuring condition of ICD of Table 2 is as follows.

Measuring condition (Table 2)

polymer 1:1.0 mg/mL:4.8mmol monomeric unit / mL chiral amine / 1 (mole ratio):polymer 10

solvent: -- water cel length: -- 0.05cm measurement temperature: -- room temperature

(about 25 degrees C)

[theta]; unit (degree cm<sup>2</sup> dmol<sup>-1</sup>)

lambda; unit (nm)

[0020] The Measuring condition of ICD in Table 3 is as follows. In addition, in amino acid / polymer 1 (mole ratio):2, polymer 1:0.1 mg/mL, cel length:1cm, and b, amino acid / polymer 1 (mole ratio):5, polymer 1:0.5 mg/mL, cel length:0.2cm, and c express [ a of front Naka ] amino acid / polymer 1 (mole ratio):5. Moreover, about an aspartic acid, glutamic acid, and a thyrosin, since a polymer 1 did not dissolve if it remained as it is, 1N NaOH was added and it measured in the place which set pH to 3.8, 3.8, and 6.1, respectively, and the polymer 1 dissolved completely.

Measuring condition (Table 3)

polymer 1:1.0 mg/mL:4.8mmol monomeric unit / mL amino acid / 1 (mole ratio):polymer 10

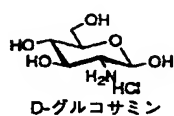
solvent: -- water cel length: -- 0.1cm measurement temperature: -- 0 degree C and 25 degrees C (temperature control was performed using a Peltier style thermostat by Jasco Corp.).

[theta]; unit (degree cm<sup>2</sup> dmol<sup>-1</sup>)

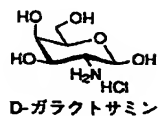
lambda; unit (nm)

[0021] A polymer 1 is underwater and is the following type [\*\* 6].

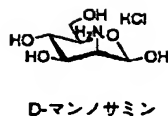




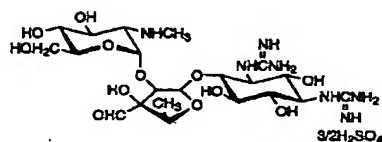
12



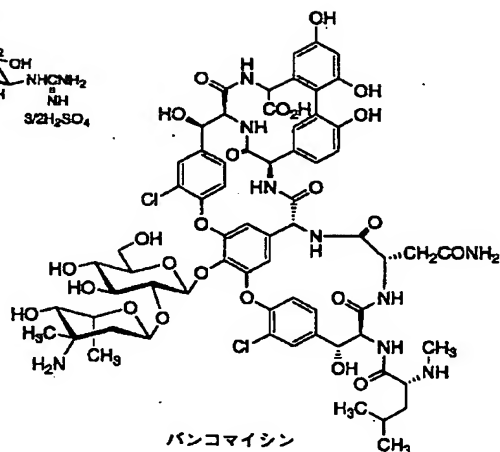
13



14



15



16

Compound (12) come out of and expressed It also turned out under various optical activity aminosugar existences containing the antibiotic of - (16) that this field shows an ICD peak. The polymer of this invention was understood from this that the application as a dissymmetry discernment ingredient of various natural products is possible. The result of underwater ICD of the polymer 1 under various optical-activity aminosugar existences is collectively shown in Table 4.

[0022]

[Table 4]

アミノ糖	pH	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
		符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-4} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-4} (\lambda)$
12	7.3	-	1.39 (430)	+	4.72 (367)	-	4.17 (330)
13	8.0	-	1.32 (431)	+	4.41 (367)	-	3.88 (330)
14	7.2	+	0.22 (438)	-	0.43 (372)	+	0.17 (313)
15	12.2	-	1.39 (429)	+	4.41 (366)	-	3.81 (329)
16	9.9	+	0.07 (430)	-	0.25 (364)		

[0023] In addition, the Measuring condition of ICD of Table 4 is as follows. Measurement was performed in the place which added 1N NaOH and was set to pH of front Naka.

Measuring condition (Table 4)

polymer 1:1.0 mg/mL:4.8mmol monomeric unit / mL aminosugar / 1 (mole ratio):polymer 5

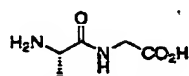
solvent: -- water cel length: -- 0.1cm measurement temperature: -- 0 degree C and 25

degrees C (temperature control was performed using a Peltier style thermostat by Jasco Corp.)

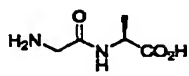
[theta]; unit (degree cm<sup>2</sup> dmol<sup>-1</sup>)

lambda; unit (nm)

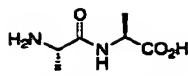
[0024] A polymer 1 is underwater and is the following type [\*\* 7].



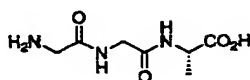
(L-アラニル)グリシン



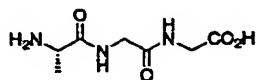
グリシル-L-アラニン



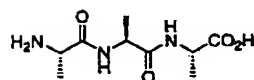
(L-アラニル)-L-アラニン



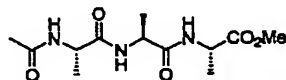
(グリシルグリシル)-L-アラニン



(L-アラニル)グリシルグリシン



(L-アラニル)(L-アラニル)-L-アラニン



(N-アセチル-L-アラニル)(L-アラニル)-L-アラニン メチルエステル

It came out and it also turned out that a long wavelength field shows an ICD peak also under existence of optical activity oligopeptide and polypeptide which are expressed, protein, etc. Moreover, since an ICD peak is shown in a long wavelength field also under the oligopeptide existence from which the amino terminus was protected, not only the electrostatic interaction between phosphorous acid residue and the amino group but hydrogen bond is considered to have played the important role. The result of underwater ICD of various optical activity oligopeptides and polypeptides, and the polymer 1 under protein existence is collectively shown in Table 5.

[0025]

[Table 5]

run	オリゴペプチド 及びポリペプチド	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
		符号	[θ] × 10 <sup>-4</sup> (λ)	符号	[θ] × 10 <sup>-4</sup> (λ)	符号	[θ] × 10 <sup>-4</sup> (λ)
1	(L-アラニル)グリシン	-	1.15 (429)	+	3.73 (367)	-	3.39 (330)
2	グリシル-L-アラニン	-	1.29 (431)	+	4.27 (368)	-	3.99 (330)
3	(L-アラニル)-L-アラニン	-	1.25 (432)	+	4.15 (367)	-	3.88 (329)
4	(グリシルグリシル)-L-アラニン	-	1.38 (432)	+	4.69 (368)	-	4.36 (330)
5	(L-アラニル)グリシルグリシン	+	0.67 (431)	-	2.29 (368)	+	2.06 (331)
6	(L-アラニル)(L-アラニル)-L-アラニン	-	1.07 (430)	+	3.70 (367)	-	3.43 (329)
7	(N-アセチル-L-アラニル)(L-アラニル)-L-アラニン メチルエステル	-	0.56 (429)	+	1.78 (368)	-	1.62 (330)
8	アルブミン	-	0.27 (429)	+	0.88 (369)	-	0.82 (330)
9	リゾチーム	+	1.20 (429)	-	4.24 (366)	+	3.77 (328)
10	インシュリン	—	—	-	0.14 (369)	+	0.12 (333)
11	フィブリノーゲン	-	0.08 (428)	+	0.24 (364)	-	0.20 (326)
12 <sup>a</sup>	ポリ(L-リジン)	+	0.22 (430)	-	0.69 (366)	+	0.62 (327)

[0026] The Measuring condition of ICD in Table 5 is as follows. In addition, front Naka and a express Pori (L-lysine) / polymer 1 (mole ratio of monomeric unit):5. moreover -- since a polymer 1 did not dissolve about a lysozyme, a fibrinogen, and Pori (L-lysine) if it remained as it is -- 1N NaOH -- in addition, it measured in the place which set pH to 11.9, 9.6, and 12.3, respectively, and the polymer 1 dissolved completely.

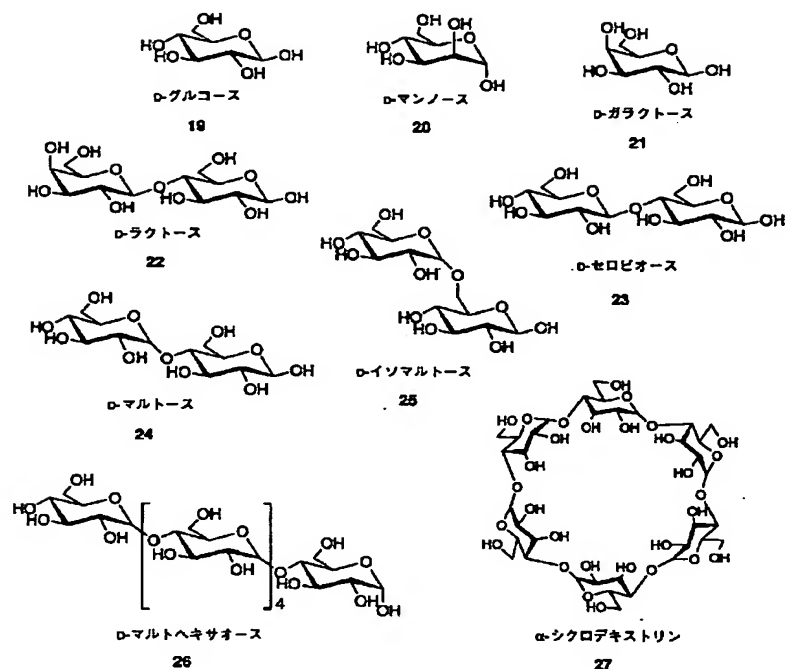
Measuring condition (Table 5)

polymer 1:1.0 mg/mL:4.8mmol a monomeric unit / mL oligopeptide / polymer 1(mole ratio):10 polypeptide concentration: -- 5.0 mg/mL solvent: -- water cel length: -- 0.1cm measurement temperature: -- 25 degrees C (temperature control was performed using a Peltier style thermostat by Jasco Corp.)

[theta]; unit (degree cm<sup>2</sup> dmol<sup>-1</sup>)

lambda; unit (nm)

[0027] A polymer 1 is underwater and is the following type [\*\* 8].



Compound (19) come out of and expressed It also turned out also under various optical activity sugar existences containing the monosaccharide and oligosaccharide of - (27) that a long wavelength field shows an ICD peak. The application as a dissymmetry discernment ingredient of various natural products which have phosphorous acid residue and the functional group in which hydrogen bond is possible from the above result is expected. The result of underwater ICD of the polymer 1 under various optical activity sugar existences is collectively shown in Table 6.

[0028]

[Table 6]

糖	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$
19	+	0.19 (437)	-	0.24 (360)	—	—
20	+	2.22 (429)	-	7.19 (367)	+	6.68 (332)
21	-	0.40 (435)	+	1.38 (364)	-	1.28 (330)
22	+	0.61 (436)	-	1.79 (367)	+	1.86(330)
23	-	1.51 (430)	+	5.32 (369)	-	4.60 (330)
24	+	0.97 (432)	-	2.87 (366)	+	2.58 (330)
25	+	0.48 (435)	-	1.49 (372)	+	1.65 (331)
26	+	0.51 (428)	-	1.59 (371)	+	1.72 (325)
27	+	3.46 (434)	-	10.8 (367)	+	9.65 (330)

[0029] The Measuring condition of ICD in Table 6 is as follows.

Measuring condition (Table 6)

polymer 1:1.0 mg/mL:4.8mmol monomeric unit / mL sugar unit / 1 (mole ratio):polymer 100

solvent: — water cel length: — 0.1cm measurement temperature: — 25 degrees C

(temperature control was performed using a Peltier style thermostat by Jasco Corp.)

[theta]; unit (degree cm<sup>2</sup> dmol<sup>-1</sup>)

lambda; unit (nm)

[0030]

[Embodiment of the Invention] As an aryl group shown by Ar in Pori (alkoxy hydroxy HOSUHORIRUARIRU acetylene) expressed with the formula [1] of this invention the carbon numbers 6-30, such as a phenyl group, a naphthyl group, and a phenan tolyl group, -- desirable -- the monocycle type of 6-15 -- The hetero aryl group of the monocycle type of 5 which contains 1-3 nitrogen atoms, such as a ring type aromatic series radical of a

condensed-ring type or a polycyclic type, and a pyridyl radical, a quinolyl radical, an oxygen atom, or a sulfur atom as a hetero atom - 8 members, a condensed-ring type, or a polycyclic type etc. is mentioned. Although it is characterized by the alkoxy hydroxy phosphoryl group [-P (O), (OH), and (OR)] having permuted Pori (alkoxy hydroxy HOSUHORIRUARIRU acetylene) of this invention by these aryl groups, and there will be especially no limit if it is a location replaceable as a permutation location of an alkoxy hydroxy phosphoryl group, the composite ease of carrying out etc. to the para position is desirable. Moreover, as an alkoxy group shown by OR, a methoxy group, an ethoxy radical, n-propoxy group, an isopropoxy group, etc. are mentioned, for example. The aryl group shown by Ar may have a substituent other than the above mentioned alkoxy hydroxy phosphoryl group further, and an alkyl group, an alkoxy group, an ester group, etc. are mentioned as such a substituent. However, in order to make the hydrophilic property of the polymer of this invention hold, it is not desirable to introduce a hydrophobic substituent which bars the hydrophilic property of the polymer of this invention.

[0031] The polymer of this invention can carry out the polymerization of the alkoxy hydroxy HOSUHORIRUARIRU acetylene which is the monomer, or its salt under coexistence of alkali, such as NaOH, to the bottom of existence of transition-metals compounds, such as Rh, Ru, W, and Mo, and the catalyst which consists of a transition metal complex preferably, and can manufacture it by neutralizing by HCl etc. if needed after a polymerization. As a desirable polymerization catalyst, [Rh(cod)2] BF4- (nH2O) (cod=1, 5-cyclo-octadiene) etc. is mentioned. As a solvent in a polymerization reaction, aprotic polar solvents, such as hydrocarbon system solvents, such as ether system solvents, such as a tetrahydrofuran (THF) and dioxane, benzene, and toluene, dimethyl sulfoxide (DMSO), and dimethylformamide (DMF), water, etc. can be used. Reaction conditions, such as polymerization temperature and polymerization time amount, can determine suitably the boiling point temperature of low temperature - a solvent etc. The following examples can be referred to for details.

[0032] As polymerization degree of the polymer of this invention, it is 500 or more still more preferably 100 or more more preferably 50 or more five or more. As a salt of the polymer of this invention, metal salts, such as sodium salt and potassium salt, organic ammonium salt, etc. are mentioned. The monomers at the time of manufacturing the polymer of this invention can be manufactured by the well-known approach. For example, after carrying out phosphorous acid dialkyl esterification of the substituent of a permutation aryl acetylene compound, it can manufacture by the approach of processing with alkali, such as NaOH, and removing only one alkyl group etc. The following examples can be referred to for details.

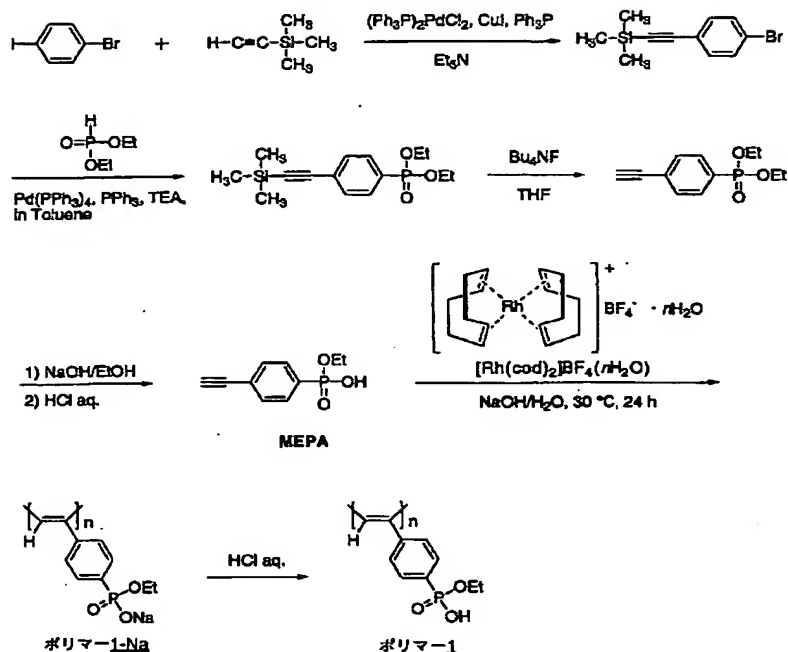
[0033] Although Pori (alkoxy hydroxy HOSUHORIRUARIRU acetylene) of this invention has a desirable thing used as the helical structure of cis--tolan S01D0, it is not limited to this. About the unique chiral discernment ability in which a new polyacetylene derivative and this derivative have this invention, there is a peculiar property in which the derivative of this invention shows circular dichroism underwater to a long wavelength field under existence of optical activity amine and amino alcohol, aminosugar, amino acid, oligopeptide, a polypeptide, sugar, etc., and the use as high-performance material, such as a chiral sensor, an optical-resolution agent, liquid crystal, and a non-linear optical material, is expected.

[0034]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention more concretely, this invention is not limited at all by these examples.

[0035] Example 1 The synthetic scheme of the polymer of \*\*\*\*\* of Pori [(4-(ethoxy hydroxy phosphoryl) phenyl) acetylene] (polymer 1) is shown below.

[Formula 9]



(1) 4-(ethoxy hydroxy phosphoryl) phenyl 4-promo iodobenzene 50g (177mmol) was made to react with 4 hour trimethylsilyl acetylene 26mL (186mmol) at a room temperature under a synthetic nitrogen-gas-atmosphere mind of acetylene (MEPA) the bottom of triphenyl phosphine 200mg (0.7mmol), 267mg [ of copper iodide ] (1.4mmol), and triphenyl phosphine palladium dichloride 497mg (0.7mmol) existence, and among desiccation triethylamine (500mL). The insoluble section was removed by filtration and the rough product was obtained quantitatively after distilling off a solvent. among these, 38.1g (151mmol) -- the mixed solvent of desiccation toluene (700mL) and triethylamine (32mL) -- melting -- triphenyl phosphine 7.9g (30mmol) and tetrakis(triphenyl phosphine)palladium 5.0g (4.5mmol) -- it was made to react under existence and phosphorous acid diethyl 23.2mL (180mmol) and nitrogen-gas-atmosphere mind The insoluble section was removed by filtration after 2-hour reflux at 110 degrees C, and the solvent was distilled off after washing with aqueous ammonia. The column chromatography (an eluate, an ethyl-acetate:hexane = 1:5->10:0) by silica gel refined the product, and the corresponding trimethylsilyl acetylene derivative was obtained. Furthermore, it mixed with the THF solution (225mL) of the tetrabutylammonium fluoride of one convention among the desiccation tetrahydrofuran (THF) (200mL), and agitated for 30 minutes at the room temperature, the trimethylsilyl radical was removed, and 18.6g acetylene (4-diethyl phosphoryl phenyl) was obtained as a transparent and colorless liquid by vacuum distillation (boiling point (b. p.) = 102 degrees C / 0.5mmHg). Among these, 4.1g was dissolved in ethanol (50mL), the saturated water sodium oxide water solution (63mL) was added further, it agitated at the room temperature for 5 hours, and only one ethyl group was removed, and 11 convention hydrochloric-acid water solution was added until the solution became acidity. The insoluble section was removed by filtration, chloroform extracted, after desiccation and a solvent were distilled off for the chloroform layer with magnesium sulfate, and acetylene (following, MEPA, and brief sketch) 3.7g which is the specified substance (4-(ethoxy hydroxy phosphoryl) phenyl) was obtained. 1H NMR spectrum of MEPA is shown in drawing 1.

[0036] (2) The polymerization reaction polymerization was performed under nitrogen-gas-atmosphere mind using distilled water deionized to the solvent.  $[Rh(cod)_2]BF_4 \cdot (nH_2O)$  (cod=1, 5-cyclo-octadiene) (8mg, 0.024mmol) (the mole ratio of a monomer and a catalyst:  $[MEPA]/[Rh]=200$ ) was used for MEPA (1.0g, 4.8mmol) and a catalyst, and the polymerization was carried out at 30 degrees C for 24 hours the bottom of sodium-hydroxide (7.2mmol) ( $[NaOH]/[MEPA]=1.5$ ) existence, and among pure water. The reaction solution was poured out into the ethanol of an overlarge, and the yellow fibrous sodium salt (polymer 1-Na) of Pori [(4-(ethoxy hydroxy phosphoryl) phenyl)]

acetylene] (polymer 1) was obtained quantitatively. After having dissolved the obtained polymer in distilled water (300mL), centrifugal separation's having recovered the polymer after adding 5 convention hydrochloric-acid water solution (20mL) and agitating for 1 hour, and often washing with water, it was made to dry and the polymer 1 was obtained quantitatively. From 1H NMR spectrum of a polymer 1, it is thought that generation polymer stereoregularity is about 100% cis--tolan S01D0. Also when an amine was used as a base, the polymer of 100% cis--tolan S01D0 structure was obtained. 80-degree C 1H NMR spectrum is shown in drawing 2 among DMSO-d6 of a polymer 1.

[0037] Example 2 The absorption spectrum and CD spectrum under (R)- [ of the polymer 1 obtained in the dissymmetry discernment ability example 1 based on whorl induction ] or (S)-1-(1-naphthyl) ethylamine (2) existence were measured under the following conditions.

Measuring condition ( drawing 3 )

Polymer 1:1.0 mg/mL:4.8mmol Monomeric unit / mL(R)-, or (S)-1-(1-naphthyl) ethylamine (2) (48mmol) ([1-(1-naphthyl) ethylamine] / [polymer 1] =10 mol/mol)

solvent: -- DMSO cel length: -- 0.05cm measurement temperature: -- a room temperature (about 25 degrees C)

Absorption spectrum: Jasco Corp. JASCO V-570CD spectrum: Jasco Corp. JASCO A J-725L measurement result is shown in drawing 3. (a) in drawing 3 is [ CD spectrum of polymer 1-(R)-(2) and (c of CD spectrum of polymer 1-(S)-(2) and (b)) ] the absorption spectrums of polymer 1-(R)-(2).

[0038] Example 3 The sign and molar ellipticity [theta] of the inside of DMSO (Table 1) or the underwater (Tables 2-6) Cotton effect under existence of a polymer 1 were measured about the compound of measurement versatility of the fission mold Cotton effect under the Measuring condition shown in each table. A result is shown in Tables 1-6.

[0039] Example 4 The underwater absorption spectrum and underwater CD spectrum of a complex with the polymer 1, (optical-activity S)-phenyl ARANI Norian (compound (S) -7) ( drawing 4 ), or L-alanine ( drawing 5 ) obtained in the dissymmetry discernment ability example 1 based on underwater whorl induction were measured under the following conditions.

Measuring condition ((S)-phenyl ARANI Norian (compound (S) -7)) ( drawing 4 )

Polymer 1:1.0 mg/mL:4.8mmol A monomeric unit / mL-phenyl ARANI Norian 48mmol ([phenyl ARANI Norian] / [polymer 1] =10 mol/mol)

solvent: -- water cel length: -- 0.05cm measurement temperature: -- a room temperature (about 25 degrees C)

Absorption spectrum: Jasco Corp. JASCO V-570CD spectrum: Jasco Corp. JASCO J-725L

Measuring condition (L-alanine) ( drawing 5 )

Polymer 1:1.0 mg/mL:4.8mmol A monomeric unit / mL-L-alanine 48mmol (a [alanine] / [polymer 1] =10 mol/mol)

solvent: -- water cel length: -- 0.1cm measurement temperature: -- 0 degree C and 25 degrees C (temperature control was performed using a Peltier style thermostat by Jasco Corp.).

Absorption spectrum: Jasco Corp. JASCO V-570CD spectrum: Jasco Corp. JASCO J-725L [0040] A result is shown in drawing 4 and drawing 5. (a) in drawing 4 is CD spectrum of polymer 1-(S)-(7), and (b) is the absorption spectrum of polymer 1-(S)-(7). CD spectrum (each of a polymer 1-L-alanine, 25 degrees C, and 0 degree C) and (c of (a) in drawing 5 and (b)) are the 25-degree C absorption spectrums of a polymer 1-L-alanine.

[0041]

[Effect of the Invention] It can offer the new poly aryl acetylene derivative, and this invention has unique chiral discernment ability, and the poly aryl acetylene derivative of this invention has the peculiar property in which underwater shows circular dichroism to a long wavelength field, under existence of optical activity amine and amino alcohol, aminosugar, amino acid, oligopeptide, a polypeptide, sugar, etc., and can use the derivative of this invention as high sensitivity high-performance material, such as a chiral sensor, an optical-resolution agent, liquid crystal, and a non-linear optical material. Moreover, the poly aryl acetylene derivative of this invention is excellent in the hydrophilic property, and underwater use is also possible for it.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-55410

(P2003-55410A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003. 2. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 F 38/00		C 0 8 F 38/00	4 H 0 5 0
// C 0 7 F 9/40		C 0 7 F 9/40	Z 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-245192(P2001-245192)

(22) 出願日 平成13年8月13日 (2001. 8. 13)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 八島 栄次

愛知県西加茂郡三好町三好丘5丁目1-11  
- 3 - 1103

(72) 発明者 前田 勝浩

愛知県名古屋市中東区牧の里1-707 メ  
ゾン・ド・アーカンシェール 3D

(74) 代理人 100102668

弁理士 佐伯 憲生

最終頁に続く

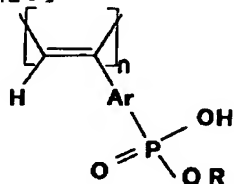
(54) 【発明の名称】 新規なポリアセチレン誘導体及びこれを用いたキラルセンサー

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、より高感度で、且つ広範囲の光学活性体のキラリティーに応答する親水性のポリマーを提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、一般式 [1]

【化1】



[1]

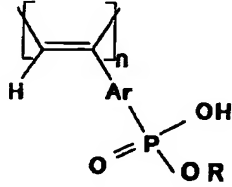
(式中、Arはアリール基を示し、Rはアルキル基を示し、nは5以上の数を示す。) で表されるポリ(アルコキシヒドロキシホスホリルアリールアセチレン) 又はその塩に関する。また、本発明は、前記ポリ(アルコキシヒドロキシホスホリルアリールアセチレン) 又はその塩からなるキラルセンサー又は光学分割剤に関する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 [1]

【化 1】



[1]

(式中、Ar はアリール基を示し、R はアルキル基を示し、n は 5 以上の数を示す。) で表されるポリ (アルコキシヒドロキシホスホリルアリールアセチレン) 又はその塩。

【請求項 2】 アリール基が炭素環式アリール基である請求項 1 に記載のポリ (アルコキシヒドロキシホスホリルアリールアセチレン) 又はその塩。

【請求項 3】 アリール基が、フェニル基である請求項 2 に記載のポリ (アルコキシヒドロキシホスホリルアリールアセチレン) 又はその塩。

【請求項 4】 アルコキシヒドロキシホスホリルアリール基が、4- (エトキシヒドロキシホスホリル) フェニル基である請求項 1~3 のいずれかに記載のポリ (アルコキシヒドロキシホスホリルアリールアセチレン) 又はその塩。

【請求項 5】 請求項 1~4 のいずれかに記載のポリ (アルコキシヒドロキシホスホリルアリールアセチレン) 又はその塩からなるキラルセンサー。

【請求項 6】 ポリ (アルコキシヒドロキシホスホリルアリールアセチレン) 又はその塩が、ポリ [ (4- (エトキシヒドロキシホスホリル) フェニル) アセチレン] 又はその塩である請求項 5 に記載のキラルセンサー。

【請求項 7】 請求項 1~4 のいずれかに記載のポリ (アルコキシヒドロキシホスホリルアリールアセチレン) 又はその塩からなる光学分割剤。

【請求項 8】 ポリ (アルコキシヒドロキシホスホリルアリールアセチレン) 又はその塩が、ポリ [ (4- (エトキシヒドロキシホスホリル) フェニル) アセチレン] 又はその塩である請求項 7 に記載のキラルセンサー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なポリアセチレン誘導体、これを用いたキラルセンサー、及びこれを用いた光学分割剤に関する。本発明の誘導体は光学活性なアミンやアミノアルコール、アミノ糖、アミノ酸、オリゴペプチド、ポリペプチド、糖等の存在下、水中で長波長領域に円二色性を示すという独特の性質があり、キラルセンサー、光学分割剤、液晶、非線型光学材料等の機能性材料としての利用が期待される。

【0002】

【従来の技術】 光学不斉を有する物質としては、不斉炭

素を有するものやいわゆる分子不斉を有するものなど多数のものが知られており、これらの物質は光学分割剤、液晶材料、キラルセンサー、非線形光学材料などの機能性材料として産業界において広く使用されている。これらの不斉分子のなかでも、分子不斉を有する高分子物質が近年注目されており、例えばせん構造を有し高い旋光性を有するポリ (メタクリル酸トリフェニルメチル) (特開昭 56-106907 号公報)、光学活性ポリアクリル酸アミド誘導体 (特開昭 56-167708 号公報) などが知られている。

【0003】 本発明者らは、先に、(4-カルボキシフェニル) アセチレンの重合体が、ジメチルスルホキシド (DMSO) のような有機溶媒中や水中で光学活性なアミノ酸やアミノアルコールに対して、分裂型の誘起円二色性 (ICD) を示すことを見出し特許出願している (特開平 9-176243 号公報)。また、カルボキシル基の代わりにより酸性の強い亜リン酸残基を有するポリマーであるポリ [ (4-ホスホノフェニル) アセチレン] が、有機溶媒や水中のいずれでも高感度に ICD を発現することも見出し、同じく特許出願している (特願 2000-111548 号)。後者においては、特に、水中ではアミノ酸や抗生物質であるストレプトマイシンを含むアミノ糖に対して高選択的に応答し、ICD を示した。このユニークな性質により、キラルセンサーとしての利用が大いに期待できるが、より高感度に、且つ、広範囲の光学活性体のキラリティーに応答する親水性ポリマーの更なる開発が望まれている。

【0004】

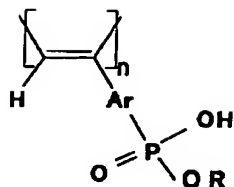
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、より高感度で、且つ広範囲の光学活性体のキラリティーに応答する親水性のポリマーを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、ホスホノ基の一方の水酸基をエチルエステル化したポリ [ (4- (エトキシヒドロキシホスホリル) フェニル) アセチレン] が有機溶媒や水中のいずれでも、ポリ [ (4-ホスホノフェニル) アセチレン] よりも更に高感度に ICD を発現することを見出し、また、特に水中では 2 級アミノ基を有するプロリンを除く 18 種類にのぼるアミノ酸の全てに対して、絶対配置が同じであれば同符号の ICD を発現することを見出し、更には、オリゴペプチドやポリペプチド、グルコースなどの糖のキラリティーにも応答して、ICD を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】 即ち、本発明は、一般式 [1]

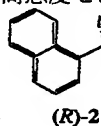
【化 2】



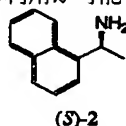
[1]

(式中、Arはアリール基を示し、Rはアルキル基を示し、nは5以上の数を示す。)で表されるポリ(アルコキシヒドロキシホスホリルアリールアセチレン)又はその塩に関する。また、本発明は、前記ポリ(アルコキシヒドロキシホスホリルアリールアセチレン)又はその塩からなるキラルセンサー又は光学分割剤に関する。

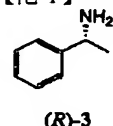
【0007】近年の環境問題の観点から、水中での不斉識別システムの開発は、国の内外で活発に研究されているが、アミノアルコールやアミノ酸、糖などのキラリティーを誘導体化することなく直接水中で高感度に検出した例はこれまでほとんどなかった。本発明者らは、高分子電解質を用いることで、これまで低分子の系では困難であった水中での新規なキラリティー識別材料の創製につながると考え、先に側鎖にカルボキシル基を有するポリ(カルボキシアリールアセチレン)を開発したが(特開平9-176243号)、感度及び親水性等の点においてかならずしも十分な性能を有するものではなかった。そこで、次に側鎖のカルボキシル基の代わりに、より酸性が強い亜リン酸誘導体[ポリ(ホスホノアリールアセチレン)]を用いたことにより、感度及び親水性が大幅に改善された新規なキラリティー識別材料を創製することができた(特願2000-111548号)。そして、更にこのポリ(ホスホノアリールアセチレン)のホスホノ基の一方の水酸基をエステル化することにより、更に高感度にICDを発現することを見出したのである。この発明を応用することにより、アミノ酸やアミノ糖、糖などの生体分子の高感度センサーへの利用が可能\*



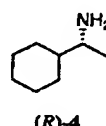
(R)-2



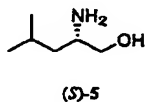
(S)-2



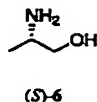
(R)-3



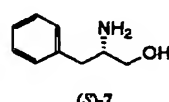
(R)-4



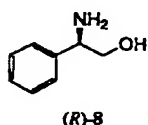
(S)-5



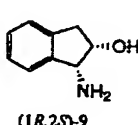
(S)-6



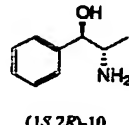
(S)-7



(R)-8



(1R,2S)-9

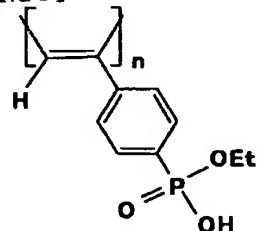


(1S,2R)-10

\*になるものと思われる。

【0008】例えば、次式[2]

【化3】



[2]

で表されるポリ〔(4-(エトキシヒドロキシホスホリル)フェニル)アセチレン〕(以下、ポリマー1という。)を例にして説明する。ポリマー1は、黄色の固体で、紫外-可視領域に吸収を有し、DMSO中で光学活性なアミンやアミノアルコール存在下、この領域に分裂型の誘起円二色性(ICD)ピークを示した。例えば、光学活性の(R)-又は(S)-1-(1-ナフチル)エチルアミン(化合物(2))存在下で分裂型の誘起円二色性(ICD)ピークを示した。図3に、DMSO中、室温(約25℃)での、(R)-又は(S)-1-(1-ナフチル)エチルアミン存在下でのポリマー1の吸収スペクトル及びCDスペクトルを示す。図3中の(a)はポリマー1-(S)-1-(1-ナフチル)エチルアミンのCDスペクトル、(b)はポリマー1-(R)-1-(1-ナフチル)エチルアミンのCDスペクトル、(c)はポリマー1-(R)-1-(1-ナフチル)エチルアミンの吸収スペクトルである。

【0009】この結果は、光学活性なアミンやアミノアルコールがポリマー1の亜リン酸残基と相互作用し、そのため主鎖が左右どちらか一方方向にねじれたらせん構造を形成したためICDが現れたものと考えられる。

【0010】更に、ポリマー1は下記式

【化4】

で表される化合物(2)～(10)の光学活性アミンやアミノアルコール存在下でも同様にICDを示したが、1級アミンについては絶対配置が同じであれば同符号のICDを示す傾向があることがわかった。この性質を利用すると、様々なアミンの絶対配置を予想する手段として、ポリマー1のICDを利用することが可能である。アミンの量を変えて、ICDの強度を測定したところ、ほぼ等量のアミンでICD強度が飽和に達することがわかった。以前合成した、(4-カルボキシフェニル)ア\*

\*セチレンの重合体の場合は、ICD強度が飽和に達するのに10等量以上のアミンが必要であったことを考えると、ポリマー1は極めて高感度であると言える。

【0011】表1に前記した化合物(2)～(10)の光学活性アミンおよびアミノアルコール存在下でのポリマー1のDMSO中のICDの結果をまとめて示す。

【0012】

【表1】

アミン	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$
(R)-2	-	0.89 (435)	+	5.58 (370)	-	5.24 (333)
(S)-2	+	0.90 (436)	-	5.54 (370)	+	5.21 (333)
(R)-3	-	0.84 (435)	+	5.18 (369)	-	4.97 (331)
(R)-4	-	0.46 (436)	+	2.78 (369)	-	2.79 (333)
(S)-5	+	1.09 (437)	-	5.89 (371)	+	6.16 (335)
(S)-6	+	0.16 (439)	-	0.87 (369)	+	0.88 (332)
(S)-7	+	1.17 (439)	-	6.15 (371)	+	6.20 (334)
(R)-8	-	0.93 (438)	+	5.44 (372)	-	5.60 (333)
(1R,2S)-9	-	1.18 (438)	+	6.17 (370)	-	5.89 (334)
(1S,2R)-10	+	1.18 (439)	-	6.32 (371)	+	6.31 (334)

【0013】なお、表1中のICDの測定条件は以下の通りである。

測定条件(表1)

ポリマー1: 1.0 mg/mL: 4.8 mmol モノマー単位/mL

キラルアミン/ポリマー1(モル比): 10

溶媒: DMSO

セル長: 0.05 cm

測定温度: 室温(約25℃)

$[\theta]$ ; 単位 (degree  $\text{cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$ )

$\lambda$ ; 単位 (nm)

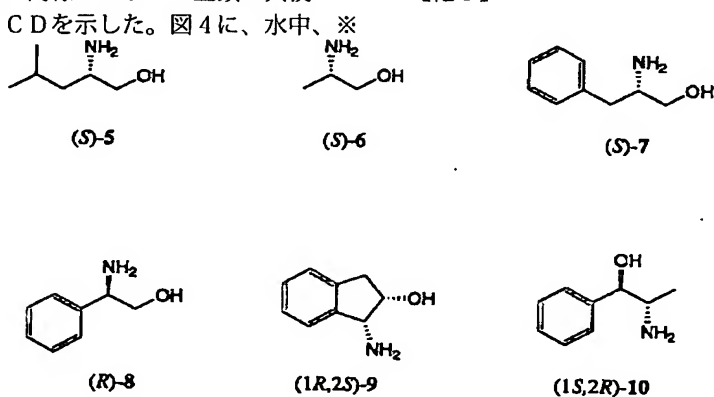
【0014】ポリマー1は光学活性なアミンやアミノアルコール、さらにはアミノ酸存在下では水に可溶であり、水中でもDMSO中と同様にポリマー主鎖の共役二重結合吸収に分裂型のICDを示した。図4に、水中、※

※室温(約25℃)での、(S)-フェニルアラニノール(7)存在下でのCDスペクトル及び吸収スペクトルを示す。図4中の(a)はポリマー1-(S)-フェニルアラニノールのCDスペクトル、(b)はポリマー1-(S)-フェニルアラニノールの吸収スペクトルである。

【0015】図5に、水中、0℃及び25℃でのL-アラニン存在下でのポリマー1の水中での吸収スペクトル及びCDスペクトルを示す。図5中の(a)、(b)はポリマー1-L-アラニンのそれぞれ、25℃、0℃でのCDスペクトル、(c)はポリマー1-L-アラニンの25℃での吸収スペクトルである。

【0016】更に、ポリマー1は下記式、

【化5】



で表される化合物(5)～(10)の光学活性アミンやアミノアルコール存在下でも同様にICDを示した。また、19種類の標準アミノ酸全てのキラリティーに回答してICDを示すこともわかった。特に、アミノ酸については2級アミノ基を有するプロリンを除く18種類の標準アミノ酸全てに対して、絶対配置が同じであれば全て同符号のICDを示すことが分かった。この性質を利用すると、アミノ酸の絶対配置を水中で予想する手段と\*

\*して、ポリマー1のICDを利用することが可能である。表2に様々な光学活性アミン及びアミノアルコール存在下でのポリマー1の水中でのICDの結果を、表3に様々なアミノ酸存在下での水中でのICDの結果をまとめて示す。

【0017】

【表2】

アミン	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$
(S)-5	-	0.64 (432)	+	2.21 (367)	-	2.09 (329)
(S)-6	+	0.19 (433)	-	0.63 (367)	+	0.58 (328)
(S)-7	+	1.46 (432)	-	5.03 (366)	+	4.40 (330)
(R)-8	+	0.22 (433)	-	0.72 (367)	+	0.67 (331)
(1R,2S)-9	+	1.41 (432)	-	4.66 (368)	+	4.07 (331)
(1S,2R)-10	-	1.44 (433)	+	5.29 (368)	-	4.79 (331)

【0018】

※20※ 【表3】

nm	アミノ酸	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
		符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^4 (\lambda)$
1	L-アラニン	-	0.95 (431)	+	2.97 (368)	-	2.67 (331)
2	L-バリン	-	0.25 (434)	+	0.83 (367)	-	0.73 (329)
3	L-ロイシン	-	1.19 (432)	+	4.04 (367)	-	3.70 (330)
4	L-イソロイシン	-	0.96 (432)	+	3.27 (367)	-	3.02 (329)
5	L-プロリン	+	0.80 (430)	-	2.46 (368)	+	2.18 (331)
6	L-メチオニン	-	0.88 (431)	+	2.97 (368)	-	2.68 (330)
7	L-フェニルアラニン	-	0.60 (434)	+	2.19 (368)	-	1.97 (329)
8	L-セリン	-	0.45 (431)	+	1.42 (368)	-	1.23 (329)
9	L-スレオニン	-	0.60 (430)	+	1.87 (367)	-	1.64 (330)
10 <sup>a</sup>	L-チロシン	-	0.11 (433)	+	0.36 (367)	-	0.32 (328)
11 <sup>b</sup>	L-アスパラギン酸	-	0.11 (429)	+	0.37 (368)	-	0.32 (331)
12 <sup>b</sup>	L-グルタミン酸	-	0.02 (445)	+	0.11 (368)	-	0.08 (337)
13 <sup>b</sup>	L-ヒスチジン塩酸塩	-	0.39 (432)	+	1.20 (368)	-	1.00 (328)
14 <sup>c</sup>	L-トリプトファン	-	0.77 (362)	+	4.56 (366)	-	3.89 (326)
15	L-システイン	-	0.96 (431)	+	2.96 (368)	-	2.61 (330)
16	L-アスパラギン	-	0.08 (436)	+	0.26 (367)	-	0.23 (327)
17	L-グルタミン	-	0.17 (431)	+	0.56 (368)	-	0.47 (332)
18	L-リジン塩酸塩	-	1.43 (431)	+	4.66 (367)	-	4.05 (330)
19	L-アルギニン塩酸塩	-	0.20 (431)	+	0.64 (368)	-	0.54 (329)

【0019】なお、表2のICDの測定条件は以下の通りである。

測定条件(表2)

ポリマー1: 1.0 mg/mL: 4.8 mmol モノマー単位/mL

キラルアミン/ポリマー1(モル比): 10

溶媒: 水

セル長: 0.05 cm

測定温度: 室温(約25℃)

$[\theta]$ : 単位( $\text{degree cm}^2 \text{ dmol}^{-1}$ )

$\lambda$ : 単位(nm)

【0020】表3中のICDの測定条件は以下の通りである。なお、表中のaはアミノ酸/ポリマー1(モル比): 2、ポリマー1: 0.1 mg/mL、セル長: 1 cm

m、bはアミノ酸/ポリマー $\underline{1}$ （モル比）：5、ポリマー $\underline{1}$ ：0.5mg/mL、セル長：0.2cm、cはアミノ酸/ポリマー $\underline{1}$ （モル比）：5を表す。また、アスパラギン酸、グルタミン酸、チロシンについては、そのままではポリマー $\underline{1}$ が溶解しなかったため、1N NaOHを加えて、pHをそれぞれ、3.8、3.8、6.1にしてポリマー $\underline{1}$ が完全に溶解したところで測定を行った。

測定条件（表3）

ポリマー $\underline{1}$ ：1.0mg/mL：4.8mmolモノ\*10

\*マー単位/mL

アミノ酸/ポリマー $\underline{1}$ （モル比）：10

溶媒：水

セル長：0.1cm

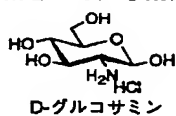
測定温度：0℃及び25℃（温度制御は日本分光（株）製のセルチェ式恒温装置を用いて行った）。

$[\theta]$ ；単位（degree cm<sup>2</sup> dmol<sup>-1</sup>）

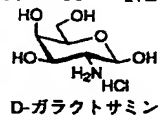
$\lambda$ ；単位（nm）

【0021】ポリマー $\underline{1}$ は水中で、下記式

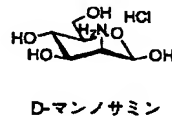
【化6】



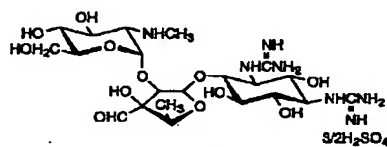
12



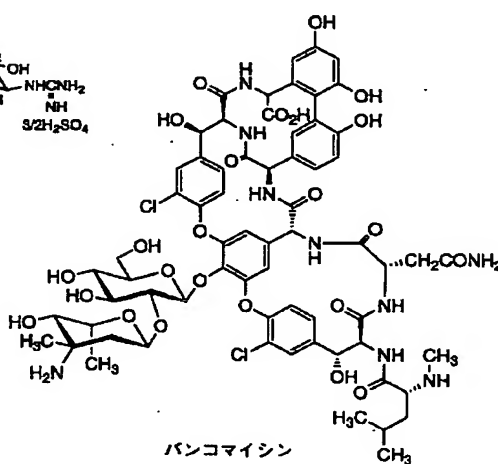
13



14



15



16

で表される化合物（12）～（16）の抗生物質を含む様々の光学活性なアミノ糖存在下、この領域にICDピークを示すこともわかった。このことから本発明のポリマーは、様々の天然物の不斉識別材料としての応用が可能であることがわかった。表4に様々の光学活性アミノ※

※糖存在下でのポリマー $\underline{1}$ の水中でのICDの結果をまとめて示す。

【0022】

【表4】

アミノ糖	pH	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
		符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-4} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-4} (\lambda)$
12	7.3	-	1.39 (430)	+	4.72 (367)	-	4.17 (330)
13	8.0	-	1.32 (431)	+	4.41 (367)	-	3.88 (330)
14	7.2	+	0.22 (438)	-	0.43 (372)	+	0.17 (313)
15	12.2	-	1.39 (429)	+	4.41 (366)	-	3.81 (329)
16	9.9	+	0.07 (430)	-	0.25 (364)		

【0023】なお、表4のICDの測定条件は以下の通りである。測定は1N NaOHを加えて表中のpHになったところで行った。

測定条件（表4）

ポリマー $\underline{1}$ ：1.0mg/mL：4.8mmolモノマー単位/mL

アミノ糖/ポリマー $\underline{1}$ （モル比）：5

溶媒：水

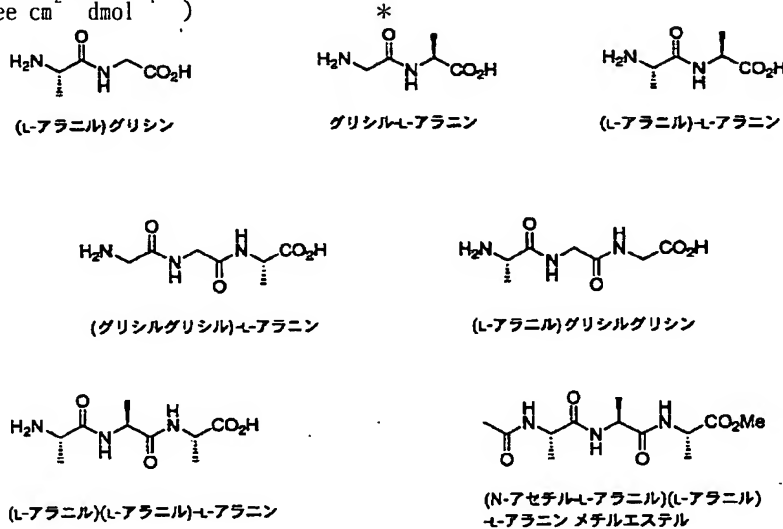
セル長：0.1 cm

測定温度：0℃及び25℃（温度制御は日本分光（株）製のペルチェ式恒温装置を用いて行った。）

[θ]；単位（degree cm<sup>2</sup> dmol<sup>-1</sup>）

\* λ；単位（nm）

【0024】ポリマー1は水中で、下記式【化7】



で表される光学活性なオリゴペプチドやポリペプチド、タンパク質などの存在下でも、長波長領域にICDピークを示すことも分かった。また、アミノ末端を保護したオリゴペプチド存在下でも長波長領域にICDピークを示すことから、亜リン酸残基とアミノ基の間の静電的な相互作用だけでなく、水素結合も重要な役割を果たして※

※いるものと考えられる。表5に様々な光学活性なオリゴペプチドやポリペプチド、タンパク質存在下でのポリマー1の水中でのICDの結果をまとめて示す。

【0025】

【表5】

mn	オリゴペプチド 及びポリペプチド	第1コットン		第2コットン		第3コットン	
		符号	[θ] × 10 <sup>4</sup> (λ)	符号	[θ] × 10 <sup>4</sup> (λ)	符号	[θ] × 10 <sup>4</sup> (λ)
1	(L-アラニル)グリシン	-	1.15 (429)	+	3.73 (367)	-	3.39 (330)
2	グリシル-L-アラニン	-	1.29 (431)	+	4.27 (368)	-	3.99 (330)
3	(L-アラニル)-L-アラニン	-	1.25 (432)	+	4.15 (367)	-	3.88 (329)
4	(グリシルグリシル)-L-アラニン	-	1.38 (432)	+	4.69 (368)	-	4.36 (330)
5	(L-アラニル)グリシルグリシン	+	0.67 (431)	-	2.29 (368)	+	2.06 (331)
6	(L-アラニル)(L-アラニル)-L-アラニン	-	1.07 (430)	+	3.70 (367)	-	3.43 (329)
7	(N-アセチル-L-アラニル)(L-アラニル)-L-アラニン メチルエステル	-	0.56 (429)	+	1.78 (368)	-	1.62 (330)
8	アルブミン	-	0.27 (429)	+	0.88 (369)	-	0.82 (330)
9	リゾチーム	+	1.20 (429)	-	4.24 (366)	+	3.77 (328)
10	インシュリン	—	—	-	0.14 (369)	+	0.12 (333)
11	フィブリノーゲン	-	0.08 (428)	+	0.24 (364)	-	0.20 (326)
12 <sup>a</sup>	ポリ(L-リジン)	+	0.22 (430)	-	0.69 (366)	+	0.62 (327)

【0026】表5中のICDの測定条件は以下の通りである。尚、表中、aはポリ（L-リジン）／ポリマー1（モノマー単位のモル比）：5を表す。また、リゾチーム、フィブリノーゲン、ポリ（L-リジン）については、そのままではポリマー1が溶解しなかったため、1 N NaOHを加えて、pHをそれぞれ11.9、9.6、12.3にしてポリマー1が完全に溶解したところで測定を行った。

測定条件（表5）

ポリマー1：1.0 mg/mL：4.8 mmol モノマー単位／mL

オリゴペプチド／ポリマー1（モル比）：10

ポリペプチド濃度：5.0 mg/mL

溶媒：水

セル長：0.1 cm

50 測定温度：25℃（温度制御は日本分光（株）製のペル

13

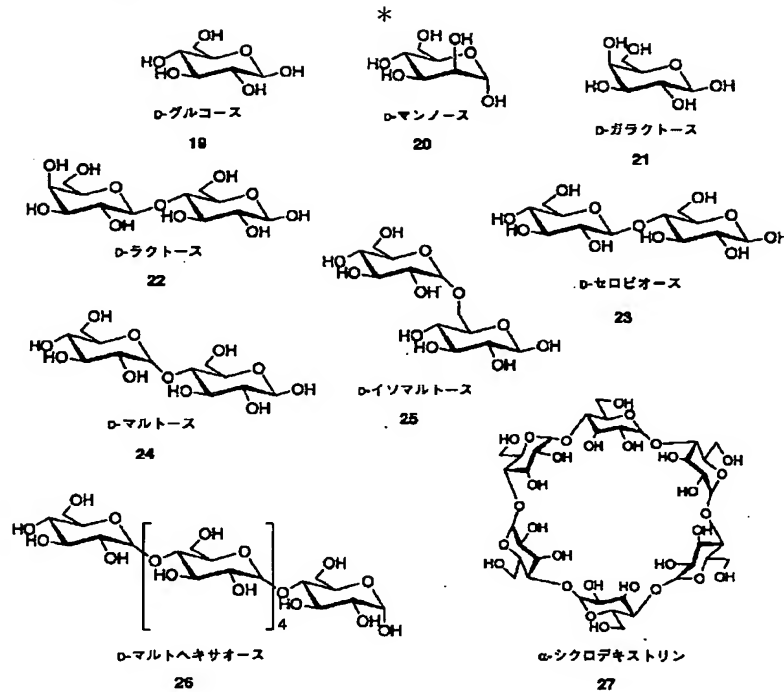
チェ式恒温装置を用いて行った。)

$[\theta]$  ; 単位 (degree cm<sup>2</sup> dmol<sup>-1</sup>)

$\lambda$  ; 単位 (nm)

14

\* 【0027】ポリマー1は水中で、下記式  
【化8】



で表される化合物(19)～(27)の単糖やオリゴ糖を含む様々の光学活性な糖存在下でも、長波長領域にICDピークを示すことも分かった。以上の結果から、亜リン酸残基と水素結合可能な官能基を有する様々の天然物の不斉識別材料としての応用が期待される。表6に様々

※々の光学活性な糖存在下でのポリマー1の水中でのICDの結果をまとめて示す。

【0028】

【表6】

糖	第1 コットン		第2 コットン		第3 コットン	
	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$	符号	$[\theta] \times 10^{-3} (\lambda)$
19	+	0.19 (437)	-	0.24 (360)	—	—
20	+	2.22 (429)	-	7.19 (367)	+	6.68 (332)
21	-	0.40 (435)	+	1.38 (364)	-	1.28 (330)
22	+	0.61 (436)	-	1.79 (367)	+	1.86(330)
23	-	1.51 (430)	+	5.32 (369)	-	4.60 (330)
24	+	0.97 (432)	-	2.87 (366)	+	2.58 (330)
25	+	0.48 (435)	-	1.49 (372)	+	1.65 (331)
26	+	0.51 (428)	-	1.59 (371)	+	1.72 (325)
27	+	3.46 (434)	-	10.8 (367)	+	9.65 (330)

【0029】表6中のICDの測定条件は以下の通りである。

測定条件 (表6)

ポリマー1: 1. 0mg/mL: 4. 8mmol モノマー単位/mL

糖単位/ポリマー1 (モル比) : 100

溶媒: 水

セル長: 0. 1 cm

測定温度: 25℃ (温度制御は日本分光 (株) 製のペルチェ式恒温装置を用いて行った。)

$[\theta]$  ; 単位 (degree cm<sup>2</sup> dmol<sup>-1</sup>)

$\lambda$  ; 単位 (nm)

【0030】

50 【発明の実施の形態】本発明の式【1】で表されるポリ

(アルコキシヒドロキシホスホリルアリアルアセチレン)におけるArで示されるアリアル基としては、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基などの炭素数6～30、好ましくは6～15の単環式、縮合環式又は多環式の炭素環式芳香族基や、ピリジル基、キノリル基などの1～3個の窒素原子、酸素原子又はイオウ原子をヘテロ原子として含有する5～8員の単環式、縮合環式又は多環式のヘテロアリアル基などが挙げられる。本発明のポリ(アルコキシヒドロキシホスホリルアリアルアセチレン)はこれらのアリアル基にアルコキシヒドロキシホスホリル基 $[-P(O)(OH)(OR)]$ が置換していることを特徴とするものであり、アルコキシヒドロキシホスホリル基の置換位置としては置換可能な位置であれば特に制限はないが、合成のし易さなどからパラ位が好ましい。また、ORで示されるアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。Arで示されるアリアル基は、前記したアルコキシヒドロキシホスホリル基の他に、更に置換基を有してもよく、このような置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、エステル基などが挙げられる。しかし、本発明のポリマーの親水性を保持させるためには、本発明のポリマーの親水性を妨げるような疎水性の置換基を導入することは好ましくない。

【0031】本発明のポリマーは、そのモノマーであるアルコキシヒドロキシホスホリルアリアルアセチレン又はその塩を、NaOH等のアルカリの共存下、Rh、Ru、W、Moなどの遷移金属化合物、好ましくは遷移金属錯体からなる触媒の存在下に重合し、重合後必要に応じてHCl等で中和することにより製造することができる。好ましい重合触媒としては、 $[Rh(cod)_2]BF_4 \cdot (nH_2O)$  ( $cod=1, 5$ -シクロオクタジエン)等が挙げられる。重合反応における溶媒としては、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系溶媒、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホ

ルムアミド(DMF)などの非プロトン性極性溶媒、水などを使用することができる。重合温度、重合時間などの反応条件は低温～溶媒の沸点温度等、適宜決めることができる。詳細は以下の実施例を参照することができる。

【0032】本発明のポリマーの重合度としては、5以上、好ましくは50以上、より好ましくは100以上、さらに好ましくは500以上である。本発明のポリマーの塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩などの金属塩や、有機アンモニウム塩などが挙げられる。本発明のポリマーを製造する際のモノマー類は、公知の方法により製造することができる。例えば、置換アリアルアセチレン化合物の置換基を、亜リン酸ジアルキルエステル化した後、NaOH等のアルカリで処理して一方のアルキル基のみを除去する方法などにより製造することができる。詳細は以下の実施例を参照することができる。

【0033】本発明のポリ(アルコキシヒドロキシホスホリルアリアルアセチレン)は、シーストランソイドのらせん構造となっているものが好ましいが、これに限定されるものではない。本発明は、新規なポリアセチレン誘導体と該誘導体が有するユニークなキラル識別能に関するものであって、本発明の誘導体は光学活性なアミンやアミノアルコール、アミノ糖、アミノ酸、オリゴペプチド、ポリペプチド、糖等の存在下、水中で長波長領域に円二色性を示すという独特の性質があり、キラルセンサー、光学分割剤、液晶、非線型光学材料等の機能性材料としての利用が期待される。

【0034】

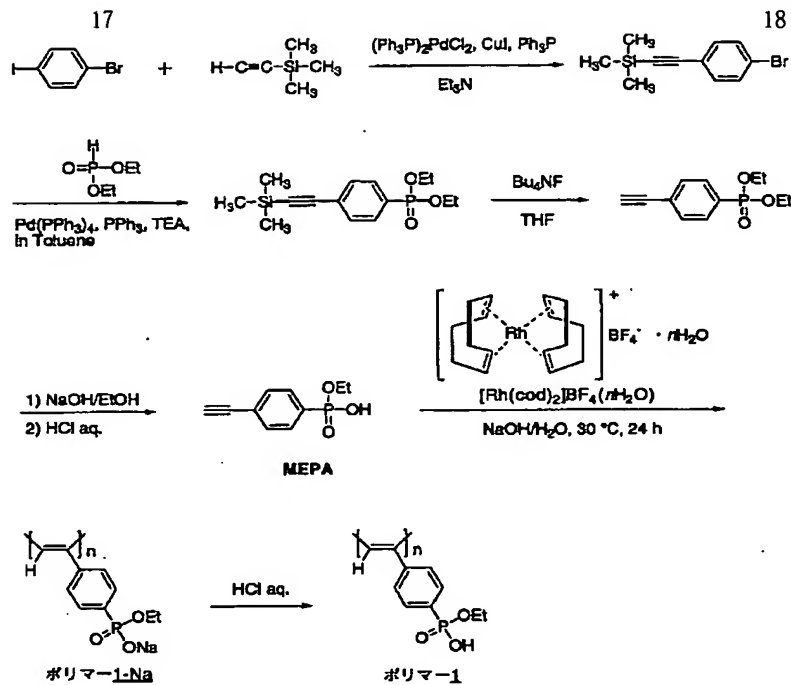
【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0035】実施例1 ポリ[(4-(エトキシヒドロキシホスホリル)フェニル)アセチレン] (ポリマー1)の合成

このポリマーの合成スキームを以下に示す。

【化9】





#### (1) (4-(エトキシヒドロキシホスホリル)フェニル)アセチレン (MEPA) の合成

窒素雰囲気下、4-ブロモヨードベンゼン 50 g (177 mmol) をトリフェニルホスフィン 200 mg (0.7 mmol)、ヨウ化銅 267 mg (1.4 mmol)、トリフェニルホスフィンパラジウムジクロリド 497 mg (0.7 mmol) の存在下、乾燥トリエチルアミン (500 mL) 中、室温で4時間トリメチルシリルアセチレン 26 mL (186 mmol) と反応させた。不溶部をろ過により取り除き、溶媒を留去後、粗生成物を定量的に得た。このうち 38.1 g (151 mmol) を乾燥トルエン (700 mL) とトリエチルアミン (32 mL) の混合溶媒に溶かし、トリフェニルホスフィン 7.9 g (30 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 5.0 g (4.5 mmol) の存在下、亜リン酸ジエチル 23.2 mL (180 mmol) と窒素雰囲気下で反応させた。110 °C で2時間還流後、不溶部をろ過で取り除き、アンモニア水で洗浄後、溶媒を留去した。生成物をシリカゲルによるカラムクロマトグラフィー (溶離液、酢酸エチル：ヘキサン = 1：5 → 10：0) で精製し、対応するトリメチルシリルアセチレン誘導体を得た。さらに、乾燥テトラヒドロフラン (THF) (200 mL) 中、1規定のテトラブチルアンモニウムフルオリドの THF 溶液 (225 mL) と混合し、室温で30分間攪拌し、トリメチルシリル基を除去し、減圧蒸留により無色透明の液体として 18.6 g の (4-ジエチルホスホリルフェニル)アセチレンを得た (沸点 (b. p.) = 102 °C / 0.5 mm Hg)。このうち 4.1 g をエタノール (50 mL) に溶解し、さらに飽和水酸化ナトリウム水溶液 (63 mL)

を加えて5時間室温で攪拌し、一方のエチル基のみを除去し、11規定塩酸水溶液を溶液が酸性になるまで加えた。不溶部をろ過で取り除き、クロロホルムで抽出し、クロロホルム層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去して目的物である (4-(エトキシヒドロキシホスホリル)フェニル)アセチレン (以下、MEPA と略記) 3.7 g を得た。図1に MEPA の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを示す。

#### 【0036】(2) 重合反応

重合は窒素雰囲気下、溶媒に脱イオン化した蒸留水を用いて行った。MEPA (1.0 g, 4.8 mmol)、触媒に [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> · (nH<sub>2</sub>O) (cod = 1, 5-シクロオクタジエン) (8 mg, 0.024 mmol) (モノマーと触媒のモル比：[MEPA] / [Rh] = 200) を用いて、水酸化ナトリウム (7.2 mmol) ([NaOH] / [MEPA] = 1.5) の存在下、純水中、30 °C で24時間重合させた。反応溶液を大過剰のエタノール中に注ぎ、黄色繊維状のポリ [(4-(エトキシヒドロキシホスホリル)フェニル)アセチレン] (ポリマー1) のナトリウム塩 (ポリマー1-Na) を定量的に得た。得られたポリマーを蒸留水 (300 mL) に溶解し、5規定塩酸水溶液 (20 mL) を加えて1時間攪拌した後、遠心分離によりポリマーを回収し、水でよく洗浄した後、乾燥させ、ポリマー1を定量的に得た。ポリマー1の <sup>1</sup>H NMR スペクトルより、生成ポリマー立体規則性はほぼ100%シーストランソイドであると思われる。塩基としてアミンを用いた場合も、100%シーストランソイド構造のポリマーが得られた。図2にポリマー1の DMSO-d<sub>6</sub> 中、80 °C での <sup>1</sup>H NMR スペクトルを示す。

【0037】実施例2 らせん誘起に基づく不斉識別能  
実施例1で得られたポリマー1の(R)-又は(S)-  
1-(1-ナフチル)エチルアミン(2)存在下での吸  
収スペクトル及びCDスペクトルを次の条件下で測定し  
た。

測定条件(図3)

ポリマー1: 1.0mg/mL: 4.8mmol モノ  
マー単位/mL

(R)-又は(S)-1-(1-ナフチル)エチルアミ  
ン(2)(4.8mmol) ([1-(1-ナフチル)エ  
チルアミン] / [ポリマー1] = 10mol/mol)

溶媒: DMSO

セル長: 0.05cm

測定温度: 室温(約25℃)

吸収スペクトル: 日本分光(株) JASCO V-5  
70

CDスペクトル: 日本分光(株) JASCO J-7  
25L

測定結果を図3に示す。図3中の(a)はポリマー1-  
(S)-(2)のCDスペクトル、(b)はポリマー1-  
(R)-(2)のCDスペクトル、(c)はポリマー1-  
(R)-(2)の吸収スペクトルである。

【0038】実施例3 分裂型コットン効果の測定  
種々の化合物についてポリマー1の存在下での、DMS  
O中(表1)又は水中(表2~6)でのコットン効果の  
符号及びモル楕円率[θ]を、各表に示す測定条件下で  
測定した。結果を表1~6に示す。

【0039】実施例4 水中でのらせん誘起に基づく不  
斉識別能

実施例1で得られたポリマー1と光学活性(S)-フェ  
ニルアラニノール(化合物(S)-7)(図4)又は  
L-アラニン(図5)との錯体の水中での吸収スペクト  
ル及びCDスペクトルを次の条件下で測定した。

測定条件((S)-フェニルアラニノール(化合物  
(S)-7)(図4))

ポリマー1: 1.0mg/mL: 4.8mmol モノ  
マー単位/mL

L-フェニルアラニノール4.8mmol ([フェニルア  
ラニノール] / [ポリマー1] = 10mol/mol)

溶媒: 水

セル長: 0.05cm

測定温度: 室温(約25℃)

吸収スペクトル: 日本分光(株) JASCO V-5  
70

CDスペクトル: 日本分光(株) JASCO J-7  
25L

測定条件(L-アラニン)(図5))

ポリマー1: 1.0mg/mL: 4.8mmol モノ  
マー単位/mL

L-アラニン4.8mmol ([アラニン] / [ポリマー 50

1] = 10mol/mol)

溶媒: 水

セル長: 0.1cm

測定温度: 0℃及び25℃(温度制御は日本分光(株)  
製のペルチェ式恒温装置を用いて行った)。

吸収スペクトル: 日本分光(株) JASCO V-5  
70

CDスペクトル: 日本分光(株) JASCO J-7  
25L

【0040】結果を図4及び図5に示す。図4中の  
(a)はポリマー1-(S)-(7)のCDスペクト  
ル、(b)はポリマー1-(S)-(7)の吸収スペク  
トルである。図5中の(a)、(b)はポリマー1-L  
-アラニンのそれぞれ、25℃、0℃でのCDスペクト  
ル、(c)はポリマー1-L-アラニンの25℃での吸  
収スペクトルである。

【0041】

【発明の効果】本発明は、新規なポリアリールアセチレ  
ン誘導体を提供するものであり、本発明のポリアリール  
アセチレン誘導体はユニークなキラル識別能を有するも  
のであり、本発明の誘導体は光学活性なアミンやアミノ  
アルコール、アミノ糖、アミノ酸、オリゴペプチド、ポ  
リペプチド、糖等の存在下、水中で長波長領域に円二色  
性を示すという独特の性質があり、キラルセンサー、光  
学分割剤、液晶、非線形光学材料等の高感度機能性材料  
として利用することができる。また、本発明のポリアリー  
ルアセチレン誘導体は、親水性に優れており、水中で  
の使用も可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明のモノマーとなる(4-(エト  
キシヒドロキシホスホリル)フェニル)アセチレンのC  
DC1<sub>α</sub>中、25℃での<sup>1</sup>H NMRスペクトルのチャ  
ートを示す。

【図2】図2は、本発明のポリ[(4-(エトキシヒド  
ロキシホスホリル)フェニル)アセチレン]のDMSO  
-d<sub>6</sub>中、80℃での<sup>1</sup>H NMRスペクトルのチャ  
ートを示す。

【図3】図3は、DMSO中、室温(約25℃)での、  
(R)-又は(S)-1-(1-ナフチル)エチルアミ  
ン存在下での、本発明のポリ[(4-(エトキシヒド  
ロキシホスホリル)フェニル)アセチレン](ポリマー  
1)の吸収スペクトル及びCDスペクトルを示す。図3  
中の(a)はポリマー1-(S)-1-(1-ナフチ  
ル)エチルアミンのCDスペクトル、(b)はポリマー  
1-(R)-1-(1-ナフチル)エチルアミンのCD  
スペクトル、(c)はポリマー1-(R)-1-(1-  
ナフチル)エチルアミンの吸収スペクトルである。

【図4】図4は、水中、室温(約25℃)での、(S)  
-フェニルアラニノール(7)存在下での、本発明のポ  
リ[(4-(エトキシヒドロキシホスホリル)フェニ

21

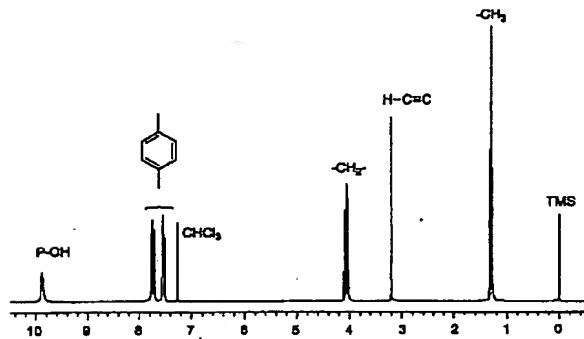
ル) アセチレン] (ポリマー1) のCD及び吸収スペクトルを示す。図4中の(a)はポリマー1-(S)-フェニルアラニノールのCDスペクトル、(b)はポリマー1-(S)-フェニルアラニノールの吸収スペクトルである。

【図5】図5は、水中、0℃及び25℃での、L-アラニン存在下での、本発明のポリ〔4-(エトキシヒド\*

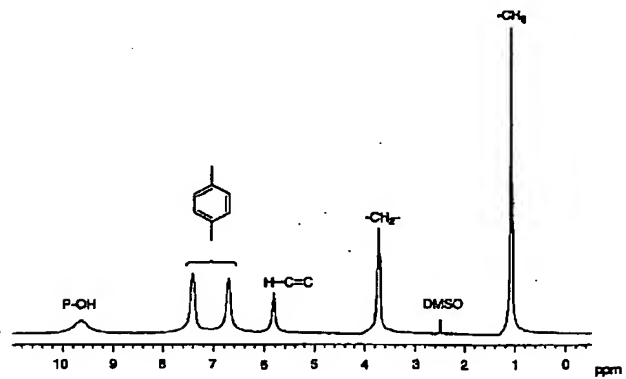
22

\*ロキシホスホリル) フェニル) アセチレン] (ポリマー1) の吸収スペクトル及びCDスペクトルを示す。図5中の(a)、(b)はポリマー1-L-アラニンのそれぞれ、25℃、0℃でのCDスペクトル、(c)はポリマー1-L-アラニンの25℃での吸収スペクトルである。

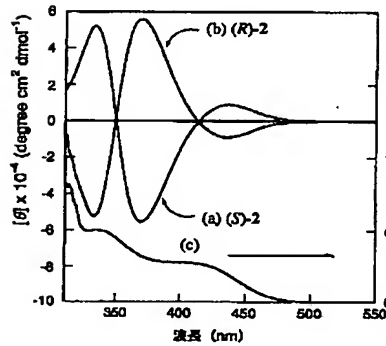
【図1】



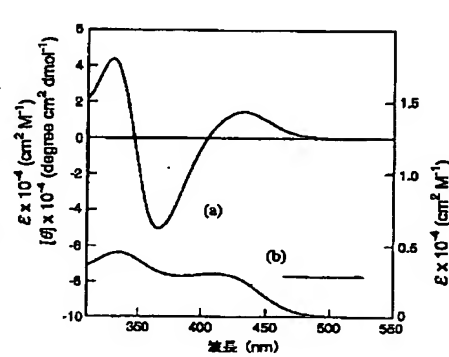
【図2】



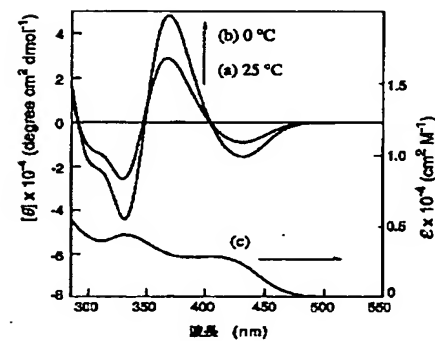
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4H050 AB46 AB80 AB81  
4J100 AT05P BA65P BC43P CA01  
CA31 DA61 HA31 HB39 JA53